

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-319326

(P2000-319326A)

(43) 公開日 平成12年11月21日 (2000. 11. 21)

(51) IntCl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
C 0 8 F 20/00		C 0 8 F 20/00	
A 6 1 K 7/00		A 6 1 K 7/00	J
			N
			R
			L
審査請求 有 請求項の数18 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			

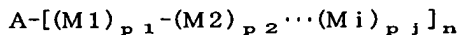
(21) 出願番号	特願2000-105435(P2000-105435)	(71) 出願人	391023932 ロレアル LOREAL フランス国パリ, リュ ロワイヤル 14
(22) 出願日	平成12年4月6日(2000. 4. 6)	(72) 発明者	ナタリー ムジャン フランス国 75011 パリ, リュ テイト ン 18
(31) 優先権主張番号	9 9 0 4 2 5 6	(74) 代理人	100109726 弁理士 園田 吉隆 (外1名)
(32) 優先日	平成11年4月6日(1999. 4. 6)		
(33) 優先権主張国	フランス (F R)		

(54) 【発明の名称】 星形構造を有するポリマーを含有する組成物、該ポリマー及びそれらの用途

(57) 【要約】

【課題】 シワ及び／又はコジワを滑らかにし、疲れの兆候を消失させるといった即時的効果を有する組成物を提供する。

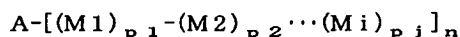
【解決手段】 次の式(I)：



[上式中：Aは「n」の官能性を有する多官能中心を表し、nは2以上の整数であり；[(M1)_{p₁}-(M2)_{p₂}…(Mi)_{p_j}]は、「分枝」として知られている、重合指標p_jを有する同一又は異なったモノマーMiが重合してなるポリマー鎖を表し、各分枝は同一でも異なってもよく、前記中心Aに共有結合的にグラフトしており；iは1以上であり、p_jは2以上である]によって表される「星型」構造を有するポリマーを使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の式(I)：



[上式中：

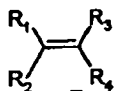
- Aは「n」の官能性を有する多官能中心を表し、nは2以上の整数であり；
- $[(M1)_{p1}-(M2)_{p2}\cdots(Mi)_{pj}]$ は、重合指標 p_j を有する、同一又は異なったモノマーMiが重合してなる、「分枝」としても知られているポリマー鎖を表し、各分枝は同一でも異なってもよく、前記中心Aに共有結的にグラフトしており；
- iは1以上であり、 p_j は2以上である]によって表される「星型」構造を有するポリマーであって、該ポリマーが一又は複数のモノマーMiを含有し、その対応するホモポリマーが、約10℃以上、好ましくは15℃以上、さらに好ましくは20℃以上のT_gを示し；
- この又はこれらのモノマーMiが、モノマーの全重量に対して約45重量%の最小量、好ましくは55～99重量%の量、さらに好ましくは75～90重量%の量で、最終ポリマー中に存在している；ことを特徴とするポリマー。

【請求項2】 一又は複数のモノマーMjをさらに含有し、その対応するホモポリマーが、約10℃以下、好ましくは5℃以下、さらに好ましくは0℃以下のT_gを示し；この又はこれらのモノマーMjが、モノマーの全重量に対して約55重量%の最大量、好ましくは1～45重量%の量、さらに好ましくは10～25重量%の量で、最終ポリマー中に存在していることを特徴とする請求項1に記載のポリマー。

【請求項3】 ポリマー鎖が500～2000000の分子量を有するブロックの形態で提供されることを特徴とする請求項1又は2に記載のポリマー。

【請求項4】 モノマーが、次の式：

【化1】



[上式中、R₁、R₂、R₃及びR₄は互いに独立して：

- 水素原子；
- ハロゲン原子；
- 一又は複数の-OH基及び／又は一又は複数のハロゲンで置換されていてもよい、1～20、好ましくは1～6、さらに好ましくは1～4の炭素原子を有する直鎖状又は分枝状のアルキル基；
- 一又は複数のハロゲンで置換されていてもよい、2～10、好ましくは2～6、さらに好ましくは2～4の炭素原子を有する直鎖状又は分枝状のアルケニル又はアルキニル基；
- 一又は複数のハロゲン、窒素、硫黄又は酸素原子で

置換されていてもよい、3～8の炭素原子を有する環状の炭化水素性(シクロアルキル)基；

- ヘテロサイクリル、及びアリール、付加的なR⁸基で第4級化されていてもよい、NR⁸₂、YP(=Y)R⁸₂、YPR⁸₂、P(=Y)R⁸₂、PR⁸₂、NR⁸SO₂R⁸、OSO₂R⁸、SO₂R⁸、SOR⁸、環状NC(=Y)R⁸、YC(=Y)R⁸、C(=Y)NR⁸R⁷、C(=Y)R⁸、CNであって、
- YはO、S又はNR⁸(好ましくはO)を表し、
- R⁸は直鎖状又は分枝状で1～20の炭素原子を有するアルキル、アルキルチオ又はアルコキシ基；OH基；M'がアルカリ金属であるOM'基；アリールオキシ基又はヘテロサイクリルオキシ基を表し；
- R⁶とR⁷は互いに独立して、H又は直鎖状又は分枝状で1～20の炭素原子を有するアルキル基を表し；R⁶とR⁷は結合して、2～7、好ましくは2～5の炭素原子を有するアルキレン基を形成可能であり；
- R⁸はH、直鎖状又は分枝状で1～20の炭素原子を有するアルキル基又はアリール基を表す、ものから選択される基；
- -COOR基であって、Rが直鎖状又は分枝状で、1～20、好ましくは1～6の炭素原子を有するアルキル基であり、一又は複数のハロゲンで置換されていてもよいもの；
- -CONHR'基であって、R'が水素、又は飽和又は不飽和、直鎖状又は分枝状で1～20、好ましくは1～6の炭素原子を有する炭化水素性基であり、一又は複数のハロゲン、窒素及び／又は酸素で置換されていてもよいもの；
- -OCOR''基であって、R''が水素、又は飽和又は不飽和、直鎖状又は分枝状で、1～20の炭素原子を有する炭化水素性基であり、一又は複数のハロゲン、窒素及び／又は酸素で置換されていてもよいもの；
- Rが、直鎖状又は分枝状で1～20の炭素原子を有するアルキル、アルキルチオ、アルコキシ、アリールオキシ又はヘテロサイクリルオキシ基である、-OCO-R-シロキサン基、-COOR-シロキサン基、-CONHR-シロキサン基、-R-シロキサン基等の基である、少なくとも1つのケイ素原子を含有する基；
- R¹及びR³基は互いに結合して、1から6の炭素原子を有するアルキル基及び／又は窒素及び／又は酸素及び／又はハロゲンの一又は複数の置換可能な式(CH₂)_nの環を形成可能なもの；から選択される]に相当するエチレン性不飽和を有するラジカル重合可能な化合物から、単独で又は混合物として選択されることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載のポリマー。
- 【請求項5】 モノマーが：
- (メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチ

ル、(メタ)アクリル酸イソブチル又はtert-ブチル(メタ)アクリレート等で、 C_1-C_{20} アルコール類等の芳香族アルコール類及び／又は直鎖状、分枝状又は環状の脂肪族アルコール類から得られるアクリル酸又はメタクリル酸のエステル類；

- － 2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート又は2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等の C_1-C_4 ヒドロキシアシル(メタ)アクリレート類；
- － ヒドロキシル又はエーテル末端を有するエチレングリコール、ジエチレングリコール又はポリエチレングリコール(メタ)アクリレート類；
- － 酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル又はtert-ブチル安息香酸ビニル等で、 C_1-C_6 アルコール類等の芳香族アルコール類及び／又は直鎖状又は分枝状の C_1-C_{10} 又は環状の C_1-C_6 脂肪族アルコール類から得られるビニル、アリル又はメタリルのエステル類；
- － N-ビニルピロリドン；ビニルカプロラクタム；1～6の炭素原子を有するビニル-N-アルキルピロール類；ビニルオキサゾール類；ビニルチアゾール類；ビニルピリジン類；ビニルイミダゾール類；及びビニルケトン類；
- － アクリルアミド、メタクリルアミド又はジ(C_1-C_4)アルキル(メタ)アクリルアミド類等の(メタ)アクリルアミド類；及びtert-ブチルアクリルアミド等の、 C_1-C_{20} アミン類等の芳香族アミン類及び／又は直鎖状、分枝状又は環状の脂肪族アミン類から得られる(メタ)アクリルアミド類；
- － エチレン、プロピレン、スチレン又は置換スチレン等のオレフィン類；
- － ペルフルオロアルキル単位を有する(メタ)アクリル酸エステル類等のフッ化又は過フッ化されたアクリル又はビニルのモノマー；
- － ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリルアミド、ビニルアミン、ビニルピリジン又はジアリルジメチルアンモニウムクロリド等の、遊離、又は部分的もしくは完全に中和された、又は部分的もしくは完全に第4級化された形態で、アミン官能基を有するモノマー；
- － 環状のスルホン類(プロパン-スルホン)により、又は(クロロ酢酸ナトリウム等の)移動性ハライドを含有するカルボン酸のナトリウム塩により、アミン官能基を有するエチレン性不飽和を有するモノマーを、部分的又は完全に第4級化して得られるスルホベタイン類又はカルボキシベタイン類；
- － シロキサン単位を有する(メタ)アクリル酸エステル類等の、シリコーンを含有する(メタ)アクリレート類又は(メタ)アクリルアミド類；－ それらの混合物；

から選択されることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項に記載のポリマー。

【請求項6】 モノマーが：

- － C_1-C_{20} アルコール類等の直鎖状又は分枝状の脂肪族アルコール類から得られる(メタ)アクリル酸エステル類；
- － ペルフルオロアルキル単位を有する C_1-C_{20} (メタ)アクリル酸エステル類；
- － シロキサン単位を有する C_1-C_{20} (メタ)アクリル酸エステル類；
- － アクリルアミド、メタクリルアミド又はジ(C_1-C_4)アルキル(メタ)アクリルアミド類等の(メタ)アクリルアミド類；又はtert-ブチルアクリルアミド等の、 C_1-C_{20} アミン類等の芳香族アミン類及び／又は直鎖状、分枝状又は環状の脂肪族アミン類から得られる(メタ)アクリルアミド類；
- － 直鎖状又は分枝状の C_1-C_{10} 又は環状の C_1-C_6 脂肪族アルコール類から得られるビニル、アリル又はメタリルのエステル類；
- － ビニルカプロラクタム；
- － 置換されていてもよいスチレン；
- － それらの混合物；から選択されることを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1項に記載のポリマー。

【請求項7】 水又はイソドデカン等の溶媒に7%の濃度でポリマーが入ったものに対して、30℃、相対湿度40%で、皮電計を使用して測定して、単離された角質層の収縮率が約1%以上、好ましくは1.1%以上である物理化学的特徴を有する皮膜が得られるものであることを特徴とする請求項1ないし6のいずれか1項に記載のポリマー。

【請求項8】 $10^8 \sim 9 \times 10^9$ Pa (すなわちN/m²)、好ましくは $9 \times 10^8 \sim 8.5 \times 10^9$ Pa、さらに好ましくは $10^9 \sim 8 \times 10^9$ Paの弾性率(ヤング率)を有する皮膜が得られるものであることを特徴とする請求項1ないし7のいずれか1項に記載のポリマー。

【請求項9】 生理学的に許容可能な媒体中に請求項1ないし8のいずれか1項に記載のポリマーを含有してなることを特徴とする組成物。

【請求項10】 化粧品又は製薬的に許容可能な媒体を含有する化粧品又は製薬用組成物の形態で提供されることを特徴とする請求項9に記載の組成物。

【請求項11】 前記ポリマーが、乾燥基準で、組成物の全重量に対して1～95重量%、好ましくは1.5～90重量%、さらに好ましくは2～50重量%の量で存在していることを特徴とする請求項9又は10に記載の組成物。

【請求項12】 可塑剤及び／又は癒着剤等の皮膜を形成可能な付加的な薬剤をさらに含有することを特徴とする請求項9ないし11のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項13】 ポリマーが、アルコール又は水性／アルコール相等の水性、有機又は水性／有機相に溶解又は

分散した形態で媒体中に存在していることを特徴とする請求項9ないし12のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項14】 水中油型、油中水型又は多相エマルション；水性もしくは油性の分散液又は溶剤分散液；水性、水性／アルコールもしくは油性の溶液又は溶剤溶液；水性又は油性のゲル；又はマイクロエマルション；マイクロカプセル；微小粒子又はイオン性及び／又は非イオン性の小胞分散液；増粘又はゲル化した流動体の形態、半固体状の形態又は柔軟なペースト状の形態；又はスティック又はチューブ等の固体状の形態で提供されることを特徴とする請求項9ないし13のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項15】 顔、首、手又はボディの皮膚の保護用又は手入れ用製品、皮膚に対する光のバーストにより付与され得るシワ又は疲れに抗するための組成物；口紅、ファンデーション又はティントクリーム等の顔又はボディの皮膚のメイクアップ用組成物；又は抗日光用組成物又は人工的にサンタン状態にするための組成物の形態で提供されることを特徴とする請求項9ないし14のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項16】 請求項9ないし15のいずれか1項に記載の化粧品用組成物を顔、首、手及び／又はボディの皮膚に適用することからなることを特徴とする皮膚の美容処理方法。

【請求項17】 張りを付与する効果によってシワ又はコジワを和らげるのに有効な量の請求項9ないし15のいずれか1項に記載の化粧品用組成物をシワのある皮膚に適用することからなることを特徴とするシワのある皮膚の美容処理方法。

【請求項18】 請求項1ないし9のいずれか1項に記載のポリマーからなる、皮膚のシワ及び／又はコジワを低減、消去、覆陰及び／又は緩和させるための薬剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高度に特定の規則構造を有する少なくとも1つのポリマーを生理学的に許容可能な媒体中に含有してなる組成物、特に化粧品用組成物に関する。これらの組成物は、皮膚、特に顔の手入れ、さらにはトリートメント、すなわちヒトの皮膚のシワ及び／又はコジワを低減、消去及び／又は平滑化する分野において特定の用途を有している。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】加齢の進行中に、様々な特徴の兆候、例えば年齢の増加に伴い、コジワ及び／又はシワが現れるようになる。特に、皮膚の「きめ(grain)」の乱れが観察され、すなわち微起伏が不均質になり、不均等性(anisotropic)を示すようになる。加齢に抗することができる活性成分、例えばα-ヒドロキシ酸、β-ヒドロキシ酸及びレチノイド類を含有する組成物を使用して、これらの加齢の兆候を処置

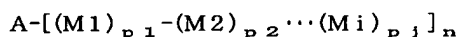
することが知られている。これらの活性成分はシワに作用し、皮膚から死亡した細胞を除去して、細胞置換プロセスを促進させる。しかしながら、これらの活性成分は、所定の適用時間後のシワのトリートメントのみに有効であるといった欠点を示す。

【0003】実際、シワ及び／又はコジワをすばやく滑らかにし、一時的であるにせよ、疲れの兆候を消失させるといった即時的効果を得るための試みは、ますます増えつつある。特に、皮膚に張りを付与する薬剤(tightening agent)としてポリマー粒子の水性分散液を使用すると、皮膚が滑らかになりシワが隠れる。しかしながら、これらの組成物は水性形態であり、一方では特に細菌学的な問題があり、他方では、水の存在するとメイクアップが過度に容易に除去されてしまうおそれがあった。これは、この溶液では水に対する良好な残留性を示す組成物を調製することは不可能であるからである。

【0004】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本出願人は、驚くべきことに、また予期しないことに、特定の規則構造を有する高度に特定のなポリマーを使用することで、「覆陰性(concealing)」が改善され、既に形成されているシワ及び／又はコジワを和らげるのできる、皮膚に適用可能な組成物が得られることを見出した。これは、本発明で使用されるポリマーが、より明確に定まった物理学的特徴を有しており、特に効果的な張りを付与する薬剤を構成するからである。「張りを付与する薬剤」という用語は、張りを付与する効果、すなわちこの張りを付与する効果により皮膚に張りを与え、皮膚を滑らかにし、その結果、シワ及びコジワを即座に低減し、実際には消失させてしまう効果を有し得る化合物を意味するものと理解される。さらに、このようにして得られた組成物は、水に対し良好な残留性を示す。

【0005】よって、本発明の主題事項は、次の式(I)：



【上式中：

— Aは「n」の官能性(functionality)を有する多官能中心(polyfunctional centre)を表し、nは2以上の整数であり；

— $[(M1)_{p1}-(M2)_{p2}\cdots(Mi)_{pj}]$ は、重合指標(polymerization index) p_j を有する同一又は異なったモノマーMiが重合してなる、「分枝(branch)」としても知られているポリマー鎖を表し、各分枝は同一でも異なってもよく、前記中心Aに共有結的にグラフトしており；

— iは1以上であり、 p_j は2以上である]によって表される「星型」構造を有するポリマーであって、該ポリマーが一又は複数のモノマーMiを含有し、対応するホモポリマーが、約10℃以上、好ましくは15℃以上、さらに好ましくは20℃以上のT_gを示し；

— この又はこれらのモノマー M_i が、モノマーの全重量に対して約45重量%の最小量、好ましくは55～99重量%の量、さらに好ましくは75～90重量%の量で、最終ポリマー中に存在しているもの；にある。

【0006】本発明の他の主題事項は、生理学的に許容可能な媒体中に、上述した少なくとも1つポリマーを含有してなる組成物にある。

【0007】本発明の他の主題事項は、上述した化粧品用組成物を、顔、首、手及び／又はボディの皮膚に適用することからなることを特徴とする、皮膚の美容処理方法にある。

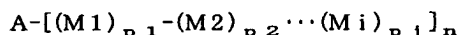
【0008】本発明の他の主題事項は、張りを付与する効果により、シワ又はコジワを和らげるのに有効な量の上述した化粧品用組成物を適用することからなることを特徴とする、シワのある皮膚の美容処理方法にある。

【0009】本発明の他の主題事項は、皮膚のシワ及び／又はコジワを低減、消去、覆陰及び／又は緩和させるための、化粧品用組成物における又は製薬用組成物の調製における、上述した少なくとも1つのポリマーの使用、換言すれば、上述した少なくとも1つポリマーからなる、皮膚のシワ及び／又はコジワを低減、消去、覆陰及び／又は緩和させるための薬剤にある。

【0010】本発明の組成物は、軽いテクスチャーを示し、一日中つけていても非常に快適である。また、それらにより皮膚上において、ソフトで(soft)、しなやかで(supple)、弾性があり、フレキシブルであり、非常に良好な保持力を有し；ひび割れ及び／又は剥離を生じることなく、付着している基体の動きに追従する皮膚を得ることができる。特に、顔の皮膚に完全に付着する。

【0011】本発明の組成物は適用が容易で、簡単に展ばすことができる。また、適用後直ちに、皮膚表面のシワ及びコジワを和らげることができる。本発明の組成物は、特に顔及び／又は首、中でも露出した首及び肩に適用することができる。組成物は、例えば従来のメイクアップ除去剤、特に油性のベースを含有するものを使用して容易に除去することができる。

【0012】よって、本発明の組成物は、一般的に次の式(I)：



[上式中：

— Aは「n」の官能性を有する多官能中心を表し、nは2以上、好ましくは4～10の整数であり；

— $[(M1)_{p1}-(M2)_{p2}\cdots(Mi)_{pj}]$ は、重合指標 p_j を有する同一又は異なったモノマー M_i が重合してなる、「分枝」としても知られているポリマー鎖を表し、各分枝は同一でも異なってもよく、前記中心Aに共有結合的にグラフトしており；

— i は1以上、好ましくは2～10であり；

— p_j は2以上、好ましくは10～20000である]によって表すことのできる「星型」構造を有する有

するポリマーを含有する。

【0013】ポリマー鎖は、好ましくは500以上で200000までの範囲の分子量を有するブロックの形態で提供される。好ましい実施態様において、本発明で使用されるポリマーは、「リビング」ラジカル重合としても知られている制御ラジカル重合(controlled radical polymerization)により調製することができる。この技術により、特に従来のラジカル重合に固有の制約を克服することが可能である。すなわち形成されるポリマー鎖の長さを制御して、ブロック構造体を得ることができる。

【0014】制御ラジカル重合により、成長ラジカル種が不活性化される反応、特に停止段階を減少させることができるが、この反応は通常のラジカル重合反応では不可逆的かつ非制御的な形でポリマー鎖の成長を妨害するものである。停止反応の確率を低減するために、低解離エネルギーの結合によって、いわゆる「休眠(dermant)」活性種を形成することにより、成長ラジカル種を一時的かつ可逆的な形でブロックすることがなされる。

【0015】特にC-ONR型の結合(ニトロキシルとの反応)を使用する可能性を挙げることができ；これは、特に巨大分子(Macromolecules), 1997, 第30巻, 4238-4242頁に刊行されている「ニトロキシ官能化ターミネータを使用するアニオン重合によるニトロキシ官能化ポリブタジエンの合成(Synthesis of nitroxyl-functionalized polybutadiene by anionic polymerization using a nitroxyl-functionalized terminator)」の文献で例証されている。

【0016】また、(金属/リガンド錯体の存在下において)C-ハライド型の結合を使用する可能性も挙げることができる。そして、これは、ATRPなる略称でも知られている原子移動ラジカル重合として記述されている。この種の重合により、形成されるポリマーの質量が制御され、鎖の重量による多分散係指標(polydispersity index)が低くなる。

【0017】原子移動ラジカル重合は、一般的に：

— 一又は複数のラジカル的に重合可能なモノマーを、
— 少なくとも1つのラジカル的に移動可能な原子又は基を有する開始剤と、

— 開始剤と「休眠」ポリマー鎖と共に、還元段階に関与可能な遷移金属を含んでなる化合物と、

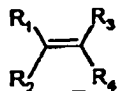
— 窒素(N)、酸素(O)、リン(P)又は硫黄(S)を含有し、遷移金属を含んでなる前記化合物に σ 結合を介して配位結合可能な化合物、又は炭素原子を含んでなり、遷移金属を含んでなる前記化合物に π 又は σ 結合を介して配位結合可能な化合物から選択することができるリガンドと、の存在下において重合させることにより実施され、生成中におけるポリマーと遷移金属を含んでなる前記化合物との間の直接結合の生成は回避される。この方法は、特に国際公開第97/18247号に例証されて

おり、その教示は、本発明の範囲に入るポリマーの調製の際に当業者により参考にされう。

【0018】モノマー、開始剤(類)、遷移金属を含有する化合物(類)及びリガンド(類)の種類及び量は、当業者であれば、所望される結果に従って自信の知識全体に基づき選択するであろう。

【0019】特にモノマー「M」は、次の式：

【化2】



【上式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は互いに独立して：

- 水素原子；
- ハロゲン原子；
- 一又は複数の-OH基及び／又は一又は複数のハロゲンで置換されていてもよい、1～20、好ましくは1～6、さらに好ましくは1～4の炭素原子を有する直鎖状又は分枝状のアルキル基；
- 一又は複数のハロゲンで置換されていてもよい、2～10、好ましくは2～6、さらに好ましくは2～4の炭素原子を有する直鎖状又は分枝状のアルケニル又はアルキニル基；
- 一又は複数のハロゲン、窒素、硫黄又は酸素原子で置換されていてもよい、3～8の炭素原子を有する環状の炭化水素性(hydrocarbonaceous)(シクロアルキル)基；
- ヘテロサイクリル、アリール、付加的な R^8 基で第4級化されていてもよい、 NR^8 、 $YP(=Y)R^8$ 、 YPR^8 、 $P(=Y)R^8$ 、 PR^8 、 $NR^8SO_2R^8$ 、 OSO_2R^8 、 SO_2R^8 、 SOR^8 、環状 $NC(=Y)R^8$ 、 $YC(=Y)R^8$ 、 $C(=Y)NR^8$ 、 $C(=Y)R^8$ 、 CN であって、
- YはO、S又は NR^8 (好ましくはO)を表し、
- R^8 は直鎖状又は分枝状で1～20の炭素原子を有するアルキル、アルキルチオ又はアルコキシ基；OH基； M' =アルカリ金属である OM' 基；アリールオキシ基又はヘテロサイクリルオキシ基を表し；
- R^6 と R^7 は互いに独立して、H又は直鎖状又は分枝状で1～20の炭素原子を有するアルキル基を表し； R^6 と R^7 は結合して、2～7、好ましくは2～5の炭素原子を有するアルキレン基を形成可能であり；
- R^8 はH、直鎖状又は分枝状で1～20の炭素原子を有するアルキル基又はアリール基を表す、ものから選択される基；
- -COOR基であって、Rが直鎖状又は分枝状で、1～20、好ましくは1～6の炭素原子を有するアルキル基であり、一又は複数のハロゲンで置換されていてもよいもの；
- -CONHR'基であって、R'が水素、又は飽和又

は不飽和、直鎖状又は分枝状で1～20、好ましくは1～6の炭素原子を有する炭化水素性基であり、一又は複数のハロゲン、窒素及び／又は酸素で置換されていてもよいもの；

— -OCOR''基であって、R''が水素、又は飽和又は不飽和、直鎖状又は分枝状で、1～20の炭素原子を有する炭化水素性基であり、一又は複数のハロゲン、窒素及び／又は酸素で置換されていてもよいもの；

— Rが、直鎖状又は分枝状で1～20の炭素原子を有するアルキル、アルキルチオ、アルコキシ、アリールオキシ又はヘテロサイクリルオキシ基である、-OCO-R-シロキサン基、-COOR-シロキサン基、-CONHR-シロキサン基、-R-シロキサン基等の基である、少なくとも1つのケイ素原子を含有する基；から選択される】に相当するエチレン性不飽和を有するラジカル重合可能な化合物から、単独で又は混合物として選択することができる。

【0020】「シロキサン」という用語は、 R^a 及び R^b が互いに独立して、水素；ハロゲン；飽和又は不飽和、直鎖状又は分枝状で1～36の炭素原子を有し、一又は複数のハロゲン、窒素及び／又は酸素で置換されていてもよい炭化水素性基；又は1～20の炭素原子を有する環状の炭化水素性基を示し、nが1以上である、 $(-SiR^aR^bO-)_n$ 単位を有する化合物を意味するものと理解される。特に、1～200、好ましくは100未満の繰り返し単位を有するポリジメチルシロキサン類(PDMS)を挙げることができる。

【0021】さらに、 R^1 及び R^3 は互いに結合して、一又は複数のハロゲン及び／又は酸素及び／又は窒素及び／又は1～6の炭素原子を有するアルキル基で置換可能な式 $(CH_2)_n$ の環を形成することもできる。

【0022】「アリール」又は「ヘテロサイクリル」という用語は、従来技術である国際公開第97/18247号において説明され、当業者に一般的に理解されている定義のものを意味すると理解されるものである。

【0023】好ましくは、モノマーMは：

- 直鎖状、分枝状又は環状の脂肪族アルコール類、及び／又は芳香族アルコール類、好ましくは C_1 - C_{20} アルコール類から得られるアクリル酸又はメタクリル酸のエステル類、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル又はtert-ブチル-(メタ)アクリレート；
- C_1 - C_4 ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート又は2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート；
- ヒドロシル又はエーテル末端を有するエチレングリコール、ジエチレングリコール又はポリエチレングリコール(メタ)アクリレート類；
- 直鎖状又は分枝状の C_1 - C_{10} 又は環状の C_1 -C

。脂肪族アルコール類、及び／又は芳香族アルコール類、好ましくは C_1-C_6 アルコール類から得られるビニル、アリル又はメタリルのエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル又はtert-ブチル安息香酸ビニル；

— N-ビニルピロリドン；ビニルカプロラクタム；1～6の炭素原子を有するビニル-N-アルキルピロール類；ビニルオキサゾール類；ビニルチアゾール類；ビニルピリジン類；ビニルイミダゾール類；及びビニルケトン類；

— 直鎖状、分枝状又は環状の脂肪族アミン類、及び／又は芳香族アミン類、好ましくは C_1-C_{20} アミン類から得られる(メタ)アクリルアミド類、例えばtert-ブチルアクリルアミド；及び(メタ)アクリルアミド類、例えばアクリルアミド、メタクリルアミド又はジ(C_1-C_4)アルキル(メタ)アクリルアミド類；

— オレフィン類、例えばエチレン、プロピレン、スチレン又は置換されたスチレン；

— フッ化又は過フッ化されたアクリル又はビニルのモノマー、特にペルフルオロアルキル単位を有する(メタ)アクリル酸エステル類；

— 遊離、又は部分的もしくは完全に中和された、又は部分的もしくは完全に第4級化された形態で、アミン官能基を有するモノマー、例えばジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリルアミド、ビニルアミン、ビニルピリジン又はジアリルジメチルアンモニウムクロリド；

— 環状のスルホン類(プロパン-スルホン)により、又は移動性ハライド(mobilehalide)(例えば、クロロ酢酸ナトリウム)を含有するカルボン酸のナトリウム塩により、アミン官能基を有するエチレン性不飽和を有するモノマーを、部分的又は完全に第4級化して得られるスルホベタイン類又はカルボキシベタイン類；

— シリコーンを含有する(メタ)アクリレート類又は(メタ)アクリルアミド類、特にシロキサン単位を有する(メタ)アクリル酸エステル類；

— それらの混合物；からなる群から選択することができる。

【0024】特に好ましいモノマーは：

— 直鎖状又は分枝状の脂肪族アルコール類、好ましくは C_1-C_{20} アルコール類から得られる(メタ)アクリル酸エステル類；

— ペルフルオロアルキル単位を有する C_1-C_{20} (メタ)アクリル酸エステル類；

— シロキサン単位を有する C_1-C_{20} (メタ)アクリル酸エステル類；

— 直鎖状、分枝状又は環状の脂肪族アミン類、及び／又は芳香族アミン類、好ましくは C_1-C_{20} アミン類から得られる(メタ)アクリルアミド類、例えばtert-ブチルアクリルアミド；又は(メタ)アクリルアミド類、例

えばアクリルアミド、メタクリルアミド又はジ(C_1-C_4)アルキル(メタ)アクリルアミド類；

— 直鎖状又は分枝状の C_1-C_{10} 又は環状の C_1-C_6 脂肪族アルコール類から得られるビニル、アリル又はメタリルのエステル類；

— ビニルカプロラクタム；

— 置換されていてもよいスチレン；

— それらの混合物；から選択される。

【0025】本発明において、開始剤は、重合によりラジカル的に移動可能な少なくとも2つの原子及び／又は基を有する任意の化合物、特に分子又は重合化合物であってよい。開始剤は、特にラジカル重合、重縮合、アニオン又はカチオン重合、又は開環により得ることのできるポリマー又はオリゴマーであってよい。前記移動可能な原子及び／又は基は、ポリマー鎖の末端に位置するものであっても又は骨格に沿って位置するものであってもよい。

【0026】特に、次の式：

— $R^{11}CO-X$ ；

— $R^{11}_x R^{12}_y R^{13}_z C-(RX)_t$ 、[ここで、x、y及びzは0～4の範囲の整数を表し、tは1～4の範囲の整数を表し、 $x+y+z=4-t$ である]；

— $R^{13}_x C_6-(RX)_y$ (6つの炭素を有する飽和した環)、[ここで、xは7～11の範囲の整数を表し、yは1～5の範囲の整数を表し、 $x+y=12$ である]；

— $R^{13}_x C_6-(RX)_y$ (6つの炭素を有する不飽和の環)、[ここで、xは0～5の範囲の整数を表し、yは1～6の範囲の整数を表し、 $x+y=6$ である]；

— $[-(R^{11})(R^{12})(R^{13})C-(RX)-]_n$ 、[ここで、nは1以上である]で、環状又は直鎖状のもの；

— $[-(R^{12})_x C_6(RX)_y - R^{11}-]_n$ 、[ここで、xは0～6の範囲の整数を表し、yは1～6の範囲の整数を表し、nは1以上であり、 $x+y=4$ 又は6である]で、環状又は直鎖状のもの；

— $[-(R^{12})_x C_6(RX)_y - R^{11}-]_n$ 、[ここで、xは0～12の範囲の整数を表し、yは1～12の範囲の整数を表し、nは1以上であり、 $x+y=10$ 又は12である]で、環状又は直鎖状のもの；

— $R^{11}R^{12}R^{13}Si-X$ 、

— $[-OSi(R^{11})_x(RX)_y]_n$ 、[ここで、x及びyは0～2の範囲の整数を表し、nは1以上であり、 $x+y=2$ である]で、環状又は直鎖状のもの；

— $R^{11}R^{12}N-X$ 、

— $R^{11}N-X_2$ 、

— $(R^{11})_x P(O)_y - X_3 - x$ 、[ここで、x及びyは0～2の範囲の整数を表し、 $x+y=5$ である]；

— $(R^{11}O)_x P(O)_y - X_3 - x$ 、[ここで、x及びyは0～2の範囲の整数を表し、 $x+y=5$ である]；

— $[-(R^{11})_t N_z P(O)_x (O-RX)_y -]_n$ 、[ここで、xは0～4の範囲の整数を表し、yは1～5の範囲

の整数を表し、 z は0～2の範囲の整数を表し、 t は0～3の範囲の整数を表し、 n は1以上である]で、環状又は直鎖状のもの；で、

— R 、 $R^{1\ 1}$ 、 $R^{1\ 2}$ 及び $R^{1\ 3}$ は互いに独立して、水素又はハロゲン原子；直鎖状又は分枝状で、1～20、好ましくは1～10、さらに好ましくは1～6の炭素原子を有するアルキル基；3～8の炭素原子を有するシクロアルキル基； $-C(=Y)R^5$ 、 $-C(=Y)NR^6R^7$ 又は $-R^8Si$ 基(R^5 ないし R^8 は上述した定義を参照)； $-COC1$ ； $-OH$ ； $-CN$ ；2～20、好ましくは2～6の炭素原子を有するアルケニル又はアルキニル基；オキシラニル(oxiranyl)又はグリシジルで置換されたアルキレン又はアルケニレン基又はオキシラニル又はグリシジル基；アリール、ヘテロサイクリル、アラルキル又はアラルケニル基；又は水素原子の全部又は一部がフッ素、塩素又は臭素等のハロゲン原子、又は1～4の炭素原子を有するアルコキシ基、又はアリール、ヘテロサイクリル、 $-C(=Y)R^5$ 、 $-C(=Y)NR^6R^7$ 、オキシラニル又はグリシジル基で置換された、1～6の炭素原子を有するアルキル基を表し；

— X は、 Cl 、 Br 又は I 等のハロゲン原子、又は $-OR'$ 、 $-SR$ 、 $-SeR$ 、 $-OC(=O)R'$ 、 $-OP(=O)R'$ 、 $-OP(=O)(OR')_2$ 、 $-OP(=O)OR'$ 、 $-O-NR'_2$ 、 $-S-C(=S)NR'_2$ 、 $-CN$ 、 $-NC$ 、 $-SCN$ 、 $-CNS$ 、 $-OCN$ 、 $-CNO$ 及び $-N_3$ 基を表し、ここで、 R' は一又は複数のハロゲン原子、特にフッ素及び／又は塩素原子で置換されていてもよく、1～20の炭素原子を有するアルキル基を表し、 R は直鎖状又は分枝状で、1～20、好ましくは1～10の炭素原子を有するアルキル又はアリール基を表し、さらに $-NR'_2$ 基は、2つの R' 基が結合して、5-、6-又は7員の複素環を形成する、環状基(cyclic group)を表すことができるもの、のつに相当する化合物を挙げることができる。好ましくは、 X はハロゲン原子、特に塩素又は臭素原子を表す。

【0027】開始剤は、好ましくは次の式：

— $R^{1\ 3}_x C_6-(RX)_y$ (6つの炭素を有する飽和した環)、[ここで、 x は7～11の範囲の整数を表し、 y は1～5の範囲の整数を表し、 $x+y=12$ である]；
— $[-(R^{1\ 2})_x C_6(RX)_y-R^{1\ 1}-]_n$ 、[ここで、 x は0～6の範囲の整数を表し、 y は1～6の範囲の整数を表し、 n は1以上であり、 $x+y=4$ 又は6である]で、環状又は直鎖状のもの；
— $[-OSi(R^{1\ 1})_x(RX)_y]_n$ 、[ここで、 x 及び y は0～2の範囲の整数を表し、 n は1以上であり、 $x+y=2$ である]で、環状又は直鎖状のもの；の化合物から選択される。

【0028】開始剤として、特に次の化合物：

— オクタ(2-イソブチルプロミド)オクタ(tert-ブチル)カリックス(8)アレーン、

— オクタ(2-プロピオニルプロミド)オクタ(tert-ブチル)カリックス(8)アレーン、及び
— ヘキサキス(α -プロモメチル)ベンゼン、を挙げることができる。

【0029】「休眠」ポリマー鎖及び開始剤と共に、還元段階に関与可能な遷移金属を含有する化合物は、式： $M^{n+}X'_n$

[上式中：

— M は Cu 、 Au 、 Ag 、 Hg 、 Ni 、 Pd 、 Pt 、 Rh 、 Co 、 Ir 、 Fe 、 Ru 、 Os 、 Re 、 Mn 、 Cr 、 Mo 、 W 、 V 、 Nb 、 Ta 及び Zn から選択することができる；

— X' はハロゲン(特に臭素又は塩素)、 OH 、 $(O)_{1/2}$ 、1～6の炭素原子を有するアルコキシ基、 $(SO_4)_{1/2}$ 、 $(PO_4)_{1/3}$ 、 $(HPO_4)_{1/2}$ 、 (H_2PO_4) 、トリフラート、ヘキサフルオロホスファート、メタンスルホナート、アリールスルホナート、 SeR 、 CN 、 NC 、 SCN 、 CNS 、 OCN 、 CNO 、 N_3 及び $R'CO_2$ 基で、 R が直鎖状又は分枝状で1～20、好ましくは1～10の炭素原子を有するアルキル又はアリール基を表し、 R' が H 、又は直鎖状又は分枝状で1～6の炭素原子を有するアルキル基、又は一又は複数のハロゲン原子、特にフッ素及び／又は塩素原子で置換されていてもよいアリール基を示すことができ；
— n は金属の電荷である]に相当するものから選択することができる。

【0030】好ましくは、 M が銅又はルテニウムを表し、 X' が臭素又は塩素を表すものが選択される。特に臭化銅を挙げることができる。

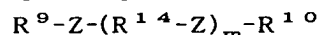
【0031】本発明で使用可能なリガンドとしては、遷移金属を含有する化合物と σ 結合を介して配位結合可能な、少なくとも1つの窒素、酸素、リン及び／又は硫黄原子を含有する化合物を挙げることができる。

【0032】また、遷移金属を含有する化合物と π 結合を介して配位結合可能な、少なくとも2つの炭素原子を含有する化合物を挙げることができる。

【0033】さらに、遷移金属を含有する化合物と σ 結合を介して配位結合可能な、少なくとも1つの炭素原子を含有し、重合中にモノマーと炭素-炭素結合を形成しない化合物、すなわちモノマーとの β -付加反応に関与しない化合物を挙げることできる。

【0034】またさらに、遷移金属を含有する化合物と μ 又は η 結合を介して配位結合可能な化合物を挙げることできる。

【0035】特に、式：



[上式中：— R^9 及び $R^{1\ 0}$ は互いに独立して、 $-C(=Y)R^5$ 又は $-C(=Y)NR^6R^7$ 及び／又は $YC(=Y)R^8$ 基(R^5 ないし R^8 及び Y は上述した定義を参照)、又は1～4の炭素原子を有するジアルキルアミノ基、又は

1～6の炭素原子を有するアルコキシ基で置換された1～6の炭素原子を有するアルキル基；ヘテロサイクリル基；アリール基；直鎖状又は分枝状で1～20、好ましくは1～10の炭素原子を有するアルキル基；又は水素原子であり； R^9 及び R^{10} は結合して、飽和又は不飽和の環を形成可能であり；

— R^{14} は互いに独立して、2～4の炭素原子を有するアルカンジイル類；2～4の炭素原子を有するアルケニレン類；3～8の炭素原子を有するシクロアルカンジイル類；3～8の炭素原子を有するシクロアルケンジイル類；アレレンジイル類及びヘテロサイクリレン類から選択される二価の基を表し；

— Zは、 $-C(=Y)R^5$ 又は $-C(=Y)NR^6R^7$ 及び／又は $YC(=Y)R^8$ 基(R^5 ないし R^8 及びYは上述した定義を参照)、又は1～4の炭素原子を有するジアルキルアミノ基、又は1～6の炭素原子を有するアルコキシ基で置換された1～6の炭素原子を有するアルキル基；ヘテロサイクリル基；アリール基；直鎖状又は分枝状で1～20の炭素原子を有するアルキル基；又はO、S、 NR^{15} 又は PR^{16} で、 R^{15} がHを表すものを表し；

— mは0～6である]の化合物を挙げることができる。

【0036】また、式：
 $R^{20}R^{21}C[C(=Y)R^5]$

[上式中：

— R^{20} 及び R^{21} は互いに独立して、水素原子；ハロゲン原子；直鎖状又は分枝状で1～20、好ましくは1～10の炭素原子を有するアルキル基；アリール基；又はヘテロサイクリル基であり； R^{20} 及び R^{21} は結合して、飽和又は不飽和の環を形成可能であり；さらに各基は、1～6の炭素原子を有するアルキル基、1～6の炭素原子を有するアルコキシ基又はアリール基で置換可能であり；

— R^5 及びYは上述したものである]の化合物を挙げることができる。

【0037】さらにリガンドとして、一酸化炭素；置換されていてもよいポルフィリン類及びポルフィセン；置換されていてもよいエチレンジアミン及びプロピレンジアミン；第3級アミンを有するポリアミン類、例えばペンタメチルジエチレントリアミン；置換されていてもよいアミノプロパノール及びアミノエタノール等のアミノアルコール類；置換されていてもよいエチレングリコール又はプロピレングリコール等のグリコール類；置換されていてもよいベンゼン等のアレニレン類；置換されていてもよいシクロペンタジエン；置換されていてもよいピリジン類及びビピリジン類；アセトニトリル；1,10-フェナントロリン；クリプタンド類及びクラウンエーテル類；又はスパルテインを挙げることができる。

【0038】好ましいリガンドは、 C_2-C_{15} アルキ

ル基、特に C_6-C_{12} 基、中でもノニル基で置換されていてもよいピリジン類及びビピリジン類；又は第3級アミンを有するポリアミン類、例えばペンタメチルジエチレントリアミンから特に選択される。

【0039】開始剤、遷移金属を含有する化合物及び活性剤として作用するリガンドの存在下において、モノマーを重合させることにより、結果として上述した式(1)により表すことのできる星型構造を有するポリマーが生産される：ここでは、モノマーが重合して、開始剤から誘導される多官能中心Aに全て結合する「n」の同様又は異なるポリマー鎖が得られる。

【0040】本発明で追求している目的を達成するため、すなわち従来技術の欠点を示さず、特に快適な適用感と着用感があると同時に、コジワ及び／又はシワを和らげることのできる組成物を得るために、次の特徴に相当するポリマーを選択する必要があることが見出されている：

— 一又は複数のモノマーMiを含有しなければならず、その対応ホモポリマーが約10℃以上、好ましくは15℃以上、さらに好ましくは20℃以上のTgを示すもの；

— この又はこれらのモノマーMiが、モノマーの全重量に対して約45重量%の最小量、好ましくは55～99重量%の量、さらに好ましくは75～90重量%の量で、最終ポリマー中に存在しているもの。

【0041】ポリマーは、他のモノマーを含有する必要はない。しかしながら、一又は複数のモノマーMjをさらに含有することは可能で、その対応ホモポリマーは、約10℃以下、好ましくは5℃以下、さらに好ましくは0℃以下のTgを示す。この場合、この又はこれらのモノマーMjは、モノマーの全重量に対して約55重量%の最大量、好ましくは1～45重量%の量、さらに好ましくは10～25重量%の量で最終ポリマー中に存在する。Tg(ガラス転移温度)はASTM規格D3418-97に従い、DSC(示差走査熱量計)で測定される。

【0042】本発明で定義されたポリマーは、皮膜を形成しなければならないものであるか、又は皮膜を形成可能な付加的な薬剤を添加することにより、皮膜を形成可能にできるものである。「皮膜形成」という用語は、ポリマーが、基体に適用されて溶媒(水性又は有機)が蒸発した後に、透明でひび割れない皮膜になることを意味するものと理解される。

【0043】皮膜を形成可能なこのような付加的な薬剤は、所望の役割を果たすことができるものとして当業者に知られている任意の化合物から選択することができ、特に、可塑剤及び／又は癒着剤(coalescence agents)から選択することができる。特に：

— グリコール類及びそれらの誘導体、例えばジエチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールブチルエーテル、

ジエチレングリコールヘキシルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールブチルエーテル又はエチレングリコールヘキシルエーテル；

— グリセロールエステル類、例えばグリセロールジアセタート(ジアセチン)及びグリセロールトリアセタート(トリアセチン)；

— プロピレングリコール誘導体、特にプロピレングリコールフェニルエーテル、プロピレングリコールジアセタート、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールブチルエーテル、ジプロピレングリコールエチルエーテル、トリプロピレングリコールブチルエーテル又はトリプロピレングリコールメチルエーテル；

— 酸エステル類、特にカルボン酸エステル類、例えばクエン酸エステル類、フタル酸エステル類、アジピン酸エステル類、炭酸エステル類、酒石酸エステル類、リン酸エステル類又はセバシン酸エステル類；

— オキシエチレン化誘導体、例えばオキシエチレン化油、特に植物性油、例えばヒマシ油；又はオキシエチレン化シリコン油；の単独物又は混合物を挙げることができる。

【0044】皮膚を形成可能な付加的な薬剤の量は、組成物において化粧品的に許容可能な性質を保持しつつ、所望の機械的特性を有する皮膚が得られるように、当業者であれば、自身の全知識に基いて選択することができる。

【0045】本発明の好ましい実施態様において、皮膚を形成可能な付加的な薬剤と組合せてもよいポリマーは、次の物理化学的特徴：

— 溶媒、例えばイソドデカン又は水に7%の濃度でポリマーが入ったものにおいて、30℃、相対湿度40%で、皮電計(dermometer)を使用して測定された単離された角質層の収縮率が約1%以上、好ましくは1.1%以上である、を有する皮膚が得られるように選択される。

【0046】また、皮膚は、好ましくは $10^8 \sim 9 \times 10^9$ Pa(すなわちN/m²)、さらに好ましくは $5 \times 10^8 \sim 8.5 \times 10^9$ Pa、特に好ましくは $10^9 \sim 8 \times 10^9$ Paの弾性率(ヤング率)を示す。これは、角質層の少なくとも10～100倍以上の弾性率に相当し；このようなヤング率を有するポリマーを使用することで、張りを与付する効果の中でも良好な快適性及び即時的で耐久性のある有効性の両方を得ることができ、すなわち過度な引きつり感がない。測定方法は、実施例の前に記載する。

【0047】組成物のpHは一般的に皮膚のpH、すなわち約5～8、好ましくは5.5～6.5の範囲にある。

【0048】上述したポリマーは、水性、有機又は水性

／有機相、特にアルコール又は水性／アルコール相に溶解又は分散した形態で媒体中に存在可能である。

【0049】前記ポリマーは、考慮される用途に応じて、当業者により容易に決定することができる量、特に、乾燥状態に基づき、組成物の全重量に対して1～95重量%、好ましくは1.5～90重量%、さらに好ましくは2～50重量%の量で、本発明の組成物中に存在することができる。

【0050】よって、本発明に係る組成物、特に化粧品用組成物は、考慮される用途に応じて当業者により選択される生理学的に許容可能な媒体をさらに含有することができる。この媒体は、水相及び／又は脂肪相を含有可能である。また、無水物であってもよい。水相は水及び／又は温水及び／又は湧泉水及び／又は鉱水及び／又は花の水(floral water)を含有してもよい。

【0051】また、一又は複数の化粧品的に許容可能な有機溶媒、又は一又は複数の化粧品的に許容可能な有機溶媒と水の混合物を含有することもできる。これらの有機溶媒としては：

— C₁-C₄アルコール類、例えばエタノール、イソプロパノール又はn-プロパノール；

— エーテル類、例えばジメトキシエタン；

— ケトン類、例えばアセトン又はメチルエチルケトン；

— 低級C₁-C₃カルボン酸エステル類、例えば酢酸メチル又は酢酸エチル；を挙げることができる。

【0052】脂肪相は、従来からの、動物、植物、鉱物又は合成由来のガム及び／又はロウ、揮発性又は非揮発性油、特に：

— 有機修飾されていてもよい、直鎖状、分枝状又は環状で、揮発性又は非揮発性のシリコン油；フェニル化シリコン類；又は室温で液状のシリコン樹脂及びガム；

— 鉱物性油、例えば流動パラフィン及び流動ワセリン；

— 動物由来の油、例えばペルヒドロスクワレン又はラノリン；

— 植物由来の油、例えば流動トリグリセリド類、例えばヒマワリ、トウモロコシ、ダイズ、ホホバ、ヒョウタン、グレープシード、ゴマ、ハゼルナッツ、アプリコット、マカダミア、アボカド、スイートアルモンド又はヒマシ油、カプリル酸／カプリン酸のトリグリセリド類、オリブ油、グランドナッツ油、菜種油又はヤシ油；

— 合成油、例えばプルセリン(purcellin)油、イソパラフィン、脂肪アルコール類又は脂肪酸のエステル類；

— フッ化又は過フッ化油、又はフッ化シリコン油；

— 公知の動物性、化石性、植物性、鉱物性又は合成ロウから選択されるロウ、例えばパラフィンロウ、ポリエチレンロウ、カルナウバ又はキャンデリラロウ、ミツロウ、ラノリンロウ、シナロウ、ライスワックス(rice wa

x)、オーリクローウ(ouricury wax)、アフリカハネガヤロウ(esparto wax)、コルク繊維ロウ、サトウキビロウ、モクロウ、スマックロウ(sumach wax)、モンタンロウ、マイクロクリスタリンワックス、オゾケライト、フィッシャー・トロブシュ合成法により得られるロウ、シリコンロウ又はそれらの混合物；を単独で、又は混合物として含有可能である。

【0053】組成物は、化粧品及びメイクアップの分野で従来的に使用されている少なくとも1つの水溶性の染料及び／又は少なくとも1つの顔料をさらに含有してもよい。「顔料」という用語は、組成物を着色する及び／又は不透明にすることを意図した、媒体に不溶で、白色又は有色、無機又は有機の粒子を意味すると理解すべきものである。顔料は、最終組成物の全重量に対して0～20重量%、好ましくは1～5重量%の割合で、組成物中に存在可能である。それらは、白色又は有色で、無機物及び／又は有機物であり、従来の大きさ又はナノメートルサイズのものであってよい。無機顔料又はナノ顔料としては、チタン、ジルコニウム又はセリウムの酸化物、並びに亜鉛、鉄又はクロムの酸化物、又はフェリックスブルーを挙げることができる。有機顔料としては、カーボンブラック、及びバリウム、ストロンチウム、カルシウム又はアルミニウムのレーキ類を挙げることができる。水溶性の染料としては、考慮される分野において標準的な染料、例えばボンソーの二ナトリウム塩、アリザリンの二ナトリウム塩、キノリンイエロー、アマランスの三ナトリウム塩、タートラジンの二ナトリウム塩、ローダミンのナトリウム塩、キサントフィル又はフクシンの二ナトリウム塩を挙げることができる。

【0054】さらに、本発明の組成物は、特に局所適用を意図した化粧品用又は製薬用組成物に通常使用されるアジュバント類を含有することができる。特にこれらの組成物は：

- 化粧品用及び／又は製薬用活性成分、例えば柔軟剤、酸化防止剤、乳白剤、エモリエント、ヒドロキシ酸、消泡剤、保湿剤、ビタミン類、香料、防腐剤、金属イオン封鎖剤、UV遮蔽剤、セラミド類、抗フリーラジカル剤、痩身剤、殺菌剤、抗フケ剤、錯化剤、臭気吸収剤；手入れ用活性成分、例えば抗座そう剤；抜毛防止剤、抗真菌剤又は消毒薬(antiseptic agents)、制汗剤又は抗菌剤；
- フィラー、真珠光沢剤、レーキ類、増粘剤、ゲル化剤、ポリマー類、特に固定用又はコンディショニング用ポリマー、噴霧剤、塩基性又は酸性化剤、可塑剤又は界面活性剤；
- 付加的な親水性ポリマー、例えばポリ(ビニルアルコール)類及びそれらのコポリマー、多糖類又はセルロースポリマー、又は天然タンパク質又は合成ポリペプチド；
- 水溶性ポリマー；をさらに含有することができる。

【0055】もちろん、当業者であれば、考慮される添加により、本発明の組成物の有利な特性が悪影響を受けないように、又は実質的に受けないように留意して、これらの付加的なアジュバント及び／又はその量を選択するであろう。

【0056】本発明の組成物は、種々の形態、特にクリーム又はゲル型の希薄な、半固体状又は固体状のコンシステンシーを有するか、又はミルク型の液体又は半液体状のコンシステンシーを有する水中油型、油中水型又は多相エマルション；ローションまたは漿液型で水性もしくは油性の分散液又は溶剤分散液；水性、水性／アルコールもしくは油性の溶液又は溶剤溶液；水性又は油性のゲル；マイクロエマルション；マイクロカプセル；微小粒子又はイオン性及び／又は非イオン性の小胞分散液；増粘又はゲル化した流動体の形態、半固体状の形態又は柔軟なペースト状の形態；又は固体状の形態、例えばスティック又はチューブ状の形態で提供することができる。

【0057】よって、本発明の組成物がエマルションである場合、油相の割合は、組成物の全重量に対して5～80重量%、好ましくは5～50重量%である。エマルションの形態の組成物に使用される脂肪物質、乳化剤及び共乳化剤は、従来より考慮される分野で使用されているものから選択される。乳化剤と共乳化剤は、組成物の全重量に対して0.3～30重量%、好ましくは0.5～20重量%の範囲の割合で組成物中に存在する。本発明で使用可能な乳化剤又は共乳化剤としては、例えばポリエチレングリコールの脂肪酸エステル類、例えばPEG-50 ステアラート及びPEG-40 ステアラート、及びポリオール脂肪酸エステル類、例えばステアリン酸グリセル及びトリステアリン酸ソルビタンを挙げることができる。

【0058】これらの組成物は、多かれ少なかれ流動的であってよく、白色又は有色のクリーム、軟膏、ミルク、ローション、漿液、ペースト又はフォームの外観を有するものであってよい。それらは、場合によってはエアゾールの形態で皮膚に適用することもできる。またそれらは固体状の形態で提供することもできる。

【0059】本発明の組成物は、特に皮膚、粘膜、半粘膜及び／又は頭皮用の、化粧品用又は製薬用組成物としての用途が知見されている。それらは、特に顔、首、手又はボディの皮膚の保護用又は手入れ用製品、特に皮膚に対する光のバーストにより付与され得るシワ又は疲れに抗するための組成物としての用途が知見されており；また顔又はボディの皮膚のメイクアップ用組成物、例えば口紅、ファンデーション又はティントクリーム(tinted cream)、又は抗日光用組成物又は人工的にサンタン状態にするための組成物の分野における用途も考慮されている。

【0060】

【実施例】本発明を、次の実施例により、さらに詳細に例証する。

A) ヤング率(又は弾性率)の測定

ASTM規格06.01D2307-92の「有機コーティングの伸張性の標準的テスト方法」に従い、ヤング率(弾性率)を測定した。基体状に付着した皮膜は、乾燥前に約300ミクロンの厚みを有するものでなくてはならない。21℃、相対湿度50%で7日間乾燥させた後、約100ミクロンの厚みを有する皮膜が得られた。測定したサンプルは、幅5mm、厚さ100ミクロンを有するものであった。把持顎の距離は25mmである。張力をかける速度は分当たり1000mmにした。

【0061】B)収縮率の測定法

測定の原則は、テスト用標本である単離された角質層の処理前と処理後の長さを測定し、テスト用標本の収縮率のパーセンテージを決定することからなる。ダイアストロン社(Diastron)から販売されているMTT610伸び計の上に配された、10~20μmの範囲の厚みを有する角質層からなる1cm×0.4cmのテスト用標本を

- 8つのフェノール単位を含有する4-(tert-ブチル)カリックス(8)アレーン(M=1298g)[アルドリッチ社(Aldrich)製] 15g
- 式 $\text{CH}_3\text{-CHBr-COBr}$ の2-プロモプロピオニルプロミド 59.9g
- トリエチルアミン 28g
- テトラヒドロフラン(THF) 120g

【0064】4-(tert-ブチル)カリックス(8)アレーンと溶媒であるTHFを、攪拌機と温度計を具備した丸底フラスコに添加し；混合物を室温で10分間攪拌した。続いて、約15分かけてトリエチルアミンを添加した。ついで、予めTHFに溶解させておいた2-プロモプロピオニルプロミドを、約1時間30分かけて、約5℃の温度で添加した。混合物を少なくとも12時間5℃で攪拌し、ついで温度を室温まで徐々に上げた。

【0065】得られた溶液を、THFを蒸発させて濃縮した。生成物を水/氷の混合液で沈殿させ、ついで、エチルエーテルにより抽出し、抽出物を硫酸マグネシウム上で乾燥させた。得られた溶液を濃縮し、化合物をメタ

- モノマー1：メタクリル酸イソブチル($T_g=53^\circ\text{C}$) 105g
- モノマー2：アクリル酸ブチル($T_g=-50^\circ\text{C}$) 15g
- 開始剤(実施例1で調製されたもの)
(4×10^{-3} モルのRBrに相当) 1.19g
- CuBr(4×10^{-3} モルに相当) 0.57g
- ビピリジン(8×10^{-3} モルに相当) 1.25g

モノマーを予め蒸留しておいた。

モノマーを除く反応体を、窒素挿入口を具備する、密封され、火炎処理された反応器中で混合し、ついでモノマー1を添加した。反応器を窒素下にて、約120℃まで加熱し、ついで120℃で4時間反応させ、窒素挿入口を取り外した。

使用した。テスト用標本を2つの顎部に乗せ、1気圧、30℃、相対湿度40%で12時間放置した。

【0062】テスト用標本に、当初の長さの5~10%長い長さまで2mm/分の速度で張力をかけ、装置により検出される顎部上において、テスト用標本に力が働き始めた際の長さ L_1 を測定した。続いて、テスト用標本を弛緩させ、7重量%のポリマーを含有する水性組成物2mgを角質層に適用した。組成物を完全に蒸発させた後、上述したものと同一の条件でテスト用標本に張力をかけ、処理されたテスト用標本の長さ L_2 を測定した。収縮率のパーセンテージは、
$$\text{比} : 100 \times (L_2 - L_1) / L_1$$
により決定した。

【0063】実施例1：開始剤の調製

調製した開始剤は、5,11,17,23,29,35,41,47-オクタ(2-プロピオニルプロミド)-49,50,51,52,53,54,55,56-オクタ(tert-ブチル)カリックス(8)アレーン(M=2378g)である。使用した反応体は次のものである：

ノール/氷(90/10)の混合液で沈殿させ、化合物/沈殿物の比が1/5になるようにした。23g、すなわち85%の収率で、パウダー状の形態で存在する化合物が得られた。NMR/GC又はHPLCにより特徴付けを行った。得られた化合物は、所望のものと一致する値を示した。

【0066】実施例2：8つの分枝を有し、各分枝がブロックコポリマーである星型ポリマーの調製

1)第1工程：8つのポリ(メタクリル酸イソブチル)分枝を有する星型ポリマーの調製

使用した反応体は次のものである：

【0067】2)第2工程：各分枝末端における第2のブロックの形成

ついで、モノマー2を添加し、再度、120℃で4時間反応させた。反応後、反応混合物を冷却したところ、粘度のある緑の溶液が得られた。この溶液をジクロロメタ

ンに溶解させた。ポリマー溶液を中性アルミナに通し、得られた透明な溶液をメタノール／水(80／20)の混合物で沈殿させ、ポリマー／沈殿物の比が1／5になるようにした。

【0068】95 g、すなわち95%の収率で、粘度のある生成物の形態で存在するポリマーが得られた。このポリマーは、各分枝がブロックポリマーである8つのポリ(メタクリル酸イソブチル)分枝を有する星型ポリマー：カリックス(ポリ(メタクリル酸イソブチル)-ブロッ

ク-ポリ(アクリル酸ブチル))である。GCで特徴付けを行ったところ：THF-直鎖状ポリスチレン等価物、光散乱検出：304000 g／モル(理論量、約240000)；多分散係指標：1.38であった。得られたポリマーは、所望のものと一致する値を示した。

角質層の収縮率：1.1%

【0069】実施例3：シワに抗するための漿液

次のものを含有し、首及び顔に適用される漿液を調製した：

－ 実施例2のポリマーの7重量%のイソドデカン溶液

100%

皮膚に容易に適用される漿液が得られた。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマコード [*] (参考)
A 6 1 K	7/02	A 6 1 K	7/02
	7/021		7/021
	7/025		7/025
	7/42		7/42
	7/48		7/48
	47/32		47/32
	47/34		47/34
C 0 8 F	4/00	C 0 8 F	4/00
	18/02		18/02
	297/00		297/00
C 0 8 K	5/04	C 0 8 K	5/04
C 0 8 L	33/00	C 0 8 L	33/00